

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10094 A1

(51) Internationale Patentklassifikation?: **C07B 39/00,**
C07C 51/363, B01J 19/00

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/08859**

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2001 (26.07.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 36 603.1 **27. Juli 2000 (27.07.2000)** **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEHLE, Detlef**
[DE/DE]; Schubertstrasse 16, 65611 Brechen (DE).
DEJMEK, Michael [DE/DE]; Hauptstrasse 16a, 69488
Birkenau (DE). **ROSENTHAL, Johannes** [DE/DE];

Birresborner Strasse 14, 50935 Köln (DE). **ERNST, Her-**
bert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 47, 50374 Erfstadt (DE).
KAMPMANN, Detlef [DE/DE]; Schubertstrasse 40b,
86368 Gersthofen (DE). **TRAUTSCHOLD, Stephan**
[DE/DE]; Zur Spinnerei 3c, 86157 Augsburg (DE).
PECHATSCHKE, Robert [DE/DE]; Neudecker Strasse
10, 86199 Augsburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **CN, IN, JP, MX, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

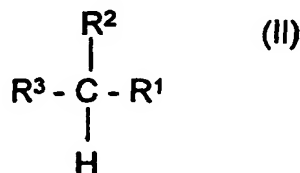
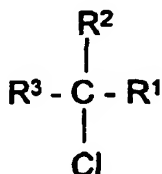
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR SELECTIVE CHLORINATION IN MICROREACTORS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN CHLORIERUNG IN MIKROREAKTOREN**



(57) Abstract: The invention relates to a method for the selective production of chlorination products of formula (I), wherein R₁ and R₂, independently of each other, represent H, Cl or R₁ or R₂ represents COOH or R₁ and R₂ together form a group C=O and R₃ represents H, a phenyl or benzyl radical which can optionally be substituted with up to 5, especially up to 3 radicals from the following group: CH₃, F, Cl, CN; CH₂X (X=Cl, Br, OH), by reacting compounds of formula (II) with chlorine gas at a temperature > 140 °C, especially a temperature of between 160 and 220 °C, preferably at a temperature of between 170 and 190 °C, this reaction being carried in a microreactor.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur selektiven Herstellung von Chlorierungsprodukten der Formel (I) wobei R¹ und R² unabhängig voneinander für H, Cl oder R¹ oder R² für COOH stehen oder zusammen eine Gruppe C=O bilden und R³ für H, einen Phenyl- oder Benzylrest steht, der gegebenenfalls mit bis zu fünf, insbesondere bis zu drei Resten aus der folgenden Gruppe substituiert sein kann: CH₃, F, Cl, CN; CH₂X (X=Cl, Br, OH) durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (II) mit Chlorgas bei einer Temperatur > 140 °C, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 160 bis 220 °C, vorzugsweise im Bereich von 170 bis 190 °C, wobei die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.

WO 02/10094 A1

VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN CHLORIERUNG IN MIKROREAKTOREN

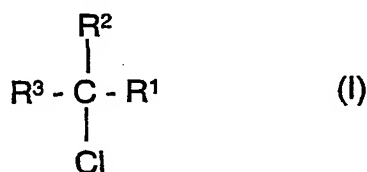
- 5 Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der selektiven Chlorierung mit Chlorgas in Mikroreaktoren, wobei die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten im Vergleich zu den bekannten Verfahren drastisch reduziert wird.
- 10 Ein nach dem im Stand der Technik übliches Chlorierungsverfahren ist beispielsweise die Essigsäurechlorierung zu Monochloressigsäure. Hier werden Essigsäure und Essigsäureanhydrid zusammen mit einem rückgeführten Destillat aus Essigsäure, Acetylchlorid, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure und Chlorwasserstoffgas vorgelegt, wobei Essigsäureanhydrid mit
- 15 Chlorwasserstoffgas sofort unter Bildung von Acetylchlorid reagiert. Dieses Gemisch wird in Blasensäulenreaktoren, sogenannte Chlorierungstürme, gepumpt und in diese bei einem Druck von etwa 3,5 bar abs. und einer Temperatur im Bereich von 115 bis 145°C Chlorgas eingeleitet. Auf Grund der wechselnden Zusammensetzung des rückgeführten Destillats schwankt die
- 20 Zusammensetzung der Reaktionsmischung insbesondere der Acetylchloridanteils in relativ breiten Grenzen.

- Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung beträgt üblicherweise ca. 38,5 % Essigsäure, 11,5 % Acetanhydrid (das entspricht ca. 20 % Acetylchlorid) und etwa
- 25 50 % Chlorgas. Das Chlorgas wird so eindosiert, dass am Kopf maximal 0,1 % unverbrauchtes Chlorgas wieder entweichen.

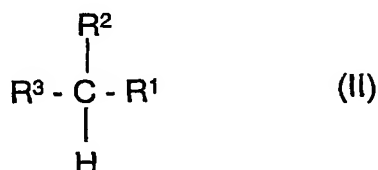
- Nach dem Durchlaufen der Blasensäulen wird die Rohsäure abgetrennt und bei ca. 150 mbar und ca. 80°C zunächst von Leichtsiedern destillativ befreit. Bei
- 30 einem Essigsäureumsatz von 85 % beträgt die Zusammensetzung der Rohsäure ca. 85 % Monochloressigsäure, ca. 11,5% Essigsäure und 3,5 % Dichloressigsäure.

- Die erhaltene Monochloressigsäure muss zur Entfernung der als unerwünschtes Nebenprodukt gebildeten Dichloressigsäure (DCE) entweder durch aufwendige Kristallisationsverfahren oder über eine teure heterogen katalysierte Wasserstoffreduktion mit Palladium-Katalysatoren auf niedrigere DCE-Gehalte
- 5 aufgereinigt werden.
- Das gleiche Problem stellt sich auch bei anderen im Stand der Technik bekannten Chlorierungsverfahren.

- Aufgabe des vorliegenden Verfahrens ist es somit ein wirtschaftliches Verfahren
- 10 zur selektiven Chlorierung zur Verfügung zu stellen, das es erlaubt, die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten mit guter Selektivität zu erhalten und bei dem gleichzeitig die Bildung von nicht gewünschten Nebenprodukten geringer ist als mit den im Stand der Technik bekannten Verfahren.
- 15 Die Aufgabe wird gelöst durch die vorliegende Erfindung und betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Chlorierungsprodukten der Formel (I)



- 20 wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H, Cl oder R^1 oder R^2 für COOH stehen oder zusammen eine Gruppe $\text{C}=\text{O}$ bilden und R^3 für H, einen Phenyl- oder Benzylrest steht, der gegebenenfalls mit bis zu fünf, insbesondere bis zu drei Resten aus der folgenden Gruppe substituiert sein kann: CH_3 , F, Cl, CN; CH_2X (X = Cl, Br, OH)
- 25 durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (II)



mit Chlorgas bei einer Temperatur $> 140^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 160 bis 220°C , vorzugsweise im Bereich von 170 bis 190°C , wobei die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.

5 Bei dem vorliegenden Verfahren werden die Ausgangsprodukte der Formel (II) und Chlorgas im Verhältnis $0,8:1$ bis $0,95:1$, bevorzugt im Verhältnis $0,85:1$ bis $0,90:1$ kontinuierlich bei Temperaturen von $> 140^{\circ}\text{C}$ in einem Mikroreaktor umgesetzt.

10 Bei einer bevorzugten Ausführungsform, der Herstellung von Monochloressigsäure aus Essigsäure, wird Acetylchlorid im Bereich von 1 bis 50% , bevorzugt im Bereich von 10 bis 30% der Reaktionsmischung beigesetzt. Anstelle von Acetylchlorid kann auch Acetanhydrid und Chlorwasserstoffgas eingesetzt werden.

15 Die Kontrolle der benötigten Flüsse und die Zudosierung der flüssigen Reaktanden wird vorzugsweise über Präzisionskolbenpumpen, Kreiselumpen oder Taumelkolbenpumpen und computergesteuerten Regelungen vorgenommen. Die Reaktionstemperatur wird über integrierte Sensoren
20 überwacht und mit Hilfe der Regelung und eines Thermostaten überwacht und gesteuert.

Die Chlorgasversorgung erfolgt über einen Druckminderer und eine Absperrarmatur aus Druckgasbehältern. Der dazugehörige Volumenstrom wird
25 durch einen geeigneten Schwebekörperdurchflussmesser erfasst.

Das Reaktionsgemisch wird aus einem, vorzugsweise auf Temperaturen im Bereich von 170 bis 190°C temperierten, Vorlagebehälter vorzugsweise mittels einer Pumpe in den Mikroreaktor dosiert.

30 Das Abgas und das Produkt treten gemeinsam aus dem Mikroreaktor in einen nachgeschalteten Abscheidebehälter ein. Der Füllstand des Abscheidebehälters wird mittels eines in einem gesonderten Rohr geführten Magnetschwimmers

erfasst und geregelt. Wird der obere Grenzwert erreicht, öffnet sich das nachgeschaltete Magnetventil damit der Anlagendruck durch das abfließende Produktgemisch möglichst nicht beeinflusst wird.

- 5 Der Betriebsdruck der Anlage, der im Bereich von 1 bis 10 bar, insbesondere 5 bis 8 bar liegt, wird neben dem bei der Chlorversorgung eingestellten Druck zusätzlich durch die Drosselung des austretenden Produktgasstromes geregelt.

- 10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich auf die üblicherweise zur Entfernung der als Nebenprodukt gebildeten Mehrfachchlorierungsprodukte erforderliche umfangreiche Aufarbeitung der Reaktionsmischung, beispielsweise durch Kristallisation oder heterogen katalysierte Wasserstoffreduktion, zu verzichten.

- 15 Mikroreaktoren sind zum Beispiel aus der EP-A-0 688 242 und der US-A-5,811,062 bekannt. Diese Mikroreaktoren werden aus einer Vielzahl von aufeinandergestapelten und miteinander verbundenen Plättchen aufgebaut, auf deren Oberflächen sich mikromechanisch erzeugte Strukturen befinden, die in ihrem Zusammenwirken horizontale Reaktionsräume bilden, um jeweils
20 erwünschte chemische Reaktionen auszuführen.

Solche Mikroreaktoren sind jedoch für die Durchführung von Reaktionen zwischen gasförmigen und flüssigen Reaktanden ungeeignet, da sich die Reaktionspartner in den horizontalen Reaktionsräumen nicht genügend Durchmischen können.

- 25 Als Mikroreaktoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren Mikrokapillarreaktoren, Mikroblasensäulenreaktoren oder Mikrotröpfchenreaktoren in Frage. Die Verwendung von Mikrokapillarreaktoren ist für die Herstellung von Monochloressigsäure bevorzugt.

- 30 Bei Mikrokapillarreaktoren wird das Reaktionsgemisch auf eine mit Mikroriefen versehene Platte geleitet und im darüberliegenden Gasraum das Chlorgas zudosiert. Die Rückwand der Platte wird zur Abfuhr der Reaktionswärme genutzt. Die Vorteile des Mikrokapillarreaktors liegen insbesondere in der einfachen

Flüssigdosierung, sowie in der getrennten Führung der Phasen, so dass keine zusätzlichen Bauelemente zur Separation der Phasen notwendig sind. Dünne Flüssigkeitsfilme ermöglichen eine gute Wärmekontrolle sowie eine Intensivierung des Stoffaustausches durch kurze Diffusionsstrecken.

5

Beispielhaft wird in Abbildung 1 ein für die Herstellung von Monochloressigsäure einsetzbarer Reaktor beschrieben.

10 Zentrales Bauteil des Mikroreaktors ist eine Fluidführungsplatte (1, Fig.1). Die Platte hält die reagierende Flüssigkeit in speziellen Kapillarriefen unter Ausnutzung von Kapillarkräften an ihrer Oberfläche. Sie hat eine Stärke (1a) von 1000 μm bis 4000 μm , vorzugsweise von 1500 μm bis 3000 μm . Sie enthält offene Kapillarriefen, in welchen Flüssigkeitsfäden erzeugt werden. Diese Kapillarriefen haben eine Breite (1b) von 500 μm bis 2000 μm , vorzugsweise 1000 μm bis 1500 μm und eine Tiefe (1c) von 200 μm bis 500 μm , vorzugsweise von 300 μm bis 400 μm . Die Stege (1d) zwischen zwei benachbarten Kapillarriefen haben eine Breite von 100 μm bis 300 μm , vorzugsweise von 150 μm bis 200 μm .

20 Im in Fig. 2 dargestellten Ausführungsbeispiel sei angenommen, dass der erfindungsgemäße Mikroreaktor aus fünf strukturierten Platten, einer Bodenplatte (22), einer Zwischenplatte (6), und einer Deckelplatte (12) sowie zwei Fluidführungsplatten (1) besteht. Die beiden Fluidführungsplatten (1) sind jeweils zwischen zwei dieser Platten angebracht und werden auf ihrer Rückseite zum Beispiel durch O-Ringe gedichtet. Die Zuführungsleitungen (2), (8) und (15) werden ebenfalls vorzugsweise durch O-Ringe gedichtet.

Nicht dargestellt sind Führungsstifte und Schrauben, welche die Platten dichtend zusammenpressen.

30 Die Fluidführungsplatte (1) liegt auf einer Zwischenplatte (6) bzw. der Bodenplatte (22) auf, durch die der fluide Reaktionspartner dem Reaktor über die Zuleitung zugeführt wird. Diese ist an eine Bohrung (3) angeschlossen, die in den Verteilungskanal (4) mündet, welcher eine Strömungsgleichverteilung

gewährleistet. Zwischen dem Verteilungskanal (4) bzw. dem Flüssigkeitssammelkanal (7) und der Reaktionskammer (5) ist eine Strömungseingestelle vorgesehen. Solch eine Engstelle kann z. B. dadurch erreicht werden, dass die mikrostrukturierte Fluidführungsplatte (1) gegen die Zwischenplatte (6) gepresst wird und die hierbei entstehenden Mikrokanäle den Fluss des fluiden Reaktionspartners drosseln. Nachdem die Flüssigkeit diese Engstelle passiert hat, kommt sie in Kontakt mit dem gasförmigen Reaktionspartner. Dieser Kontakt besteht so lange, wie der fluide Reaktionspartner in den Mikrokapillarien der Fluidführungsplatte (1) hinabläuft.

10

Der gasförmige Reaktionspartner strömt in analoger Weise über die Gasführungsleitung (8) und die abzweigende Bohrung (9) in den Gasverteilungskanal (10). Diese Bohrungen sind an der Gehäuseaußenwand mittels Schrauben (14) verschließbar. Der Strömungsweg des Gases ist mit Engstellen (11) versehen, die von der Fluidführungsplatte (1) und einer Zwischenplatte (6) und/oder der Deckelplatte (12) gebildet werden.

15

Da der Gasvolumenstrom denjenigen der Flüssigkeit um mehrere Größenordnungen übersteigen kann, ist die Reaktionskammer (5) mit einer entsprechend größeren Weite ausgeführt als die Mikrokanäle auf der Fluidführungsplatte (1). Dies könnte sich auf den Stoffaustausch in der Gasphase ungünstig auswirken. Daher wird die Reaktionskammer (5) vorzugsweise mit Rampen (13), welche insbesondere versetzt zueinander angeordnet sind, ausgerüstet, die den Stoffaustausch verbessern.

25

Die Aufgabe und Verteilung der Flüssigkeit sowie des Gases erfolgt über horizontale Verteilerkanäle und kann von der gleichen Seite oder von der gegenüberliegenden Seiten des Reaktors erfolgen. Die flüssigen sowie gasförmigen Bestandteile des Reaktionsgemisches können über horizontale Kanäle gemeinsam oder voneinander getrennt abgeführt werden.

30

Wird unter Druck gearbeitet, dienen die Stege (18) dazu, eine Durchbiegung des Reaktionsbleches 1 zu verhindern. So können Drücke von 1 bis 10 bar aufgebracht werden.

- 5 Über Sensoren kann eine Kontrolle der Reaktionsbedingungen (Fadendicke, Konzentration, Temperatur, pH-Werte, Flussraten) erfolgen.
- Die Fluidführungsplatte (1) kann auf ihrer Rückseite gekühlt bzw. beheizt werden, wobei ein flüssiges oder gasförmiges Wärmeträgermedium in Kanälen von 0,5 bis 2 mm Weite strömt. Die Versorgung mit dem Wärmeträger geschieht über eine
- 10 Zuführungsleitung (15) und Bohrungen (16), die zu den einzelnen Reaktionsplatten (1) abzweigen. Die Abfuhr des Wärmeträgermediums geschieht über den Wärmeträgersammelkanal (19), Bohrungen (20) und die Auslassleitung (21). Das Zusammenspiel von Wärmeträgerverteilungskanal (17) mit den Wärmeübertragungskanälen (23) bewirkt eine gute Strömungsgleichverteilung des
- 15 Wärmeträgermediums, insbesondere wenn die Zuführungsleitung (15) und die Auslassleitung (21) diagonal in der Zwischenplatte (6) angeordnet sind, was aus Gründen der Übersichtlichkeit in Fig. 2 nicht dargestellt wurde.

- Eine Temperierung der Reaktionsschicht von der Rückseite her durch flüssige
- 20 oder gasförmige Medien ist in einem Temperaturbereich von 70 bis 300°C, vorzugsweise von 160 bis 200°C, möglich.

- Durch interne Parallelisierung, d.h. die Hinterschaltung von mehreren Einzelreaktoren in einem Reaktionsblock, kann die umgesetzte Menge bis in den
- 25 technisch relevanten Bereich gesteigert werden. Bereits durch Kombination von einer Bodenplatte (22) mit einer Fluidführungsplatte (1) und einer Deckelplatte (12) entsteht ein Reaktor. Durch Hinzufügen einer Zwischenplatte (6) und einer weiteren Fluidführungsplatte (1) entsteht ein zusätzliches Reaktormodul (siehe Fig.2). Die flüssigen und gasförmigen Reaktanden werden jeweils über eine
- 30 gemeinsame Zuleitung zugeführt und gleichmäßig auf die einzelnen Reaktionseinheiten verteilt. Auch die Abfuhr der gesammelten flüssigen bzw. gasförmigen Phasen läuft über eine gemeinsame Leitung. Dadurch entsteht ein

modulares Reaktionssystem mit einer frei skalierbaren Anzahl von Zwischenplatten (6) und Fluidführungsplatten (1).

5 Das erfindungsgemäß verwendete System kann aus Metall, Glas, Keramik, Kunststoff, Halbleitermaterialien oder aus Kombinationen derselben gefertigt sein, vorzugsweise aus Tantal, Graphit, Keramik oder glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen (PTFE).

10 Der Einsatz der Mikroreaktionstechnik bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht viele Vorteile bei der Reaktionsführung. So bedingen die kleinen Dimensionen hohe Wärmeübergangskoeffizienten, die für eine optimale Reaktionsführung genutzt werden können. Ferner wird durch die Erzeugung großer spezifischer Phasengrenzflächen eine Intensivierung des Stoffaustausches erreicht. Dünne Flüssigkeitsfilme bewirken eine homogenere
15 Konzentrationsverteilung sowie kleine Diffusionswege und damit eine Beschleunigung des Stofftransportes in der Flüssigphase.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von selektiven Chlorierungsprodukten der Formel (I) mit hoher Selektivität. Der Gehalt an
20 unerwünschten Nebenprodukten kann dabei bei Umsätzen von > 85 % auf < 0,1 %, vorzugsweise < 0,05 % (500 ppm) gesenkt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne dieses darauf zu beschränken.

Beispiele:

Beispiel 1

- 5 Die Reaktion wird in einem Mikroreaktor gemäß Fig. 2 durchgeführt. Es wurde eine Zwischenplatte (6) verwendet. Die Boden-, Deckel- und Zwischenplatten bestehen aus Graphit, die Fluidführungsplatte (1) aus Tantal.

Dimensionen

- 10 Fluidführungsplatte: Länge 30 cm, Breite 10 cm, Stärke 2000µm,
Kapillarrillen: Breite 1500 µm, Tiefe 300 µm,
Stege: Breite 150 µm

- 15 Essigsäure sowie 15 mol-% Acetylchlorid werden zusammen kontinuierlich einem Mikrokapillarreaktor zugeführt. Es wird ein Durchsatz von 45 g/min Flüssigkeit eingestellt. Die Temperatur wird auf 180°C eingeregelt. Chlorgas wird bei einem Überdruck von 5 bar im Gleichstrom so durchgeleitet, das im Abgasstrom ein Anteil von 0,1 % Chlor unterschritten wird. Das Abgas und das Produkt werden
20 gemeinsam aus dem Mikrokapillarreaktor in einen Abscheidebehälter geführt, flüssige und gasförmige Phase dort getrennt. Durch die Reaktion mit Wasser werden in der flüssigen Rohsäure noch vorhandene Säurechloride und Anhydride zu den freien Säuren umgesetzt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird
abgeführt. Der Anteil Monochloressigsäure am flüssigen Reaktionsprodukt beträgt etwa 85 %. Die nicht umgesetzte Essigsäure (Anteil 11-12%) wird bei 150 mbar
25 und 80°C abdestilliert. Der Anteil an Dichloressigsäure liegt unter 0,05 %. Eine weitere Reinigung ist somit nicht nötig.

Beispiel 2

- 30 Die Reaktion wird in einem Mikroreaktor gemäß Fig. 2 durchgeführt. Es wurden drei Zwischenplatten (6) verwendet, also eine dreifach parallelisierte Anordnung. Die Boden-, Deckel-, und Zwischenplatten bestehen aus Graphit, die Fluidführungsplatte (1) aus Tantal.

Dimensionen

Fluidführungsplatte: Länge 30 cm, Breite 10 cm, Stärke 2000 μm ,
Kapillarrillen: Breite 1500 μm , Tiefe 300 μm ,
Stege: Breite 150 μm

5

Essigsäure sowie 20 mol-% Acetylchlorid werden zusammen kontinuierlich einem Mikrokapillarreaktor zugeführt. Es wird ein Durchsatz von 100 (2*50(!)) g/min Flüssigkeit eingestellt. Die Temperatur wird auf 170°C eingeregelt. Chlorgas wird bei einem Überdruck von 4 bar im Gegenstrom durchgeleitet. Das Abgas und das Produkt werden wie unter 1) beschrieben abgeführt, getrennt und aufgearbeitet. Der Anteil Monochloressigsäure am flüssigen Reaktionsprodukt beträgt etwa 85 %. Der Anteil an Dichloressigsäure liegt unter 0,1 %. Eine weitere Reinigung ist somit nicht nötig.

15 Beispiel 3

Die Reaktion wird in einem Mikroreaktor gemäß Fig. 2 durchgeführt. Es wurde eine Zwischenplatte (6) verwendet. Die Boden-, Deckel- und Zwischenplatten bestehen aus Graphit, die Fluidführungsplatte (1) aus Tantal.

20

Dimensionen

Fluidführungsplatte: Länge 30 cm, Breite 10 cm, Stärke 2000 μm ,
Kapillarrillen: Breite 1500 μm , Tiefe 300 μm ,
Stege: Breite 150 μm

25

Essigsäure sowie 10 mol-% Acetylchlorid werden zusammen kontinuierlich einem Mikrokapillarreaktor zugeführt. Es wird ein Durchsatz von 50 g/min Flüssigkeit eingestellt. Die Temperatur wird auf 190°C eingeregelt. Chlorgas wird bei einem Überdruck von 6 bar im Gleichstrom durchgeleitet. Das Abgas und das Produkt werden wie unter 1) beschrieben abgeführt, getrennt und aufgearbeitet. Der Anteil Monochloressigsäure am flüssigen Reaktionsprodukt beträgt etwa 90 %. Der Anteil an Dichloressigsäure liegt unter 0,05 %. Eine weitere Reinigung ist somit nicht nötig.

Vergleichsbeispiel:

Aufarbeitung der aus der letzten Blasensäule austretenden Rohsäure I:

Aufarbeitung der Rohsäure I durch Schmelzkristallisation:

5

Bevor die Rohsäure I (Zusammensetzung ca. 85 % Monochloressigsäure, ca. 3,5 % Dichloressigsäure, ca. 11 % Essigsäure, Rest: HCl, Acetylchlorid etc.) durch Schmelzkristallisation aufgereinigt werden kann, muss die Rohsäure I noch im Vakuum bei ca. 80°C und ca. 150 mbar von Leichtsiedern destillativ befreit werden. Dadurch wird die sog. Rohsäure II erhalten, welche dann durch Schmelzkristallation aufgereinigt wird.

10

Die Rohsäure II mit ca. 3,5 % Dichloressigsäure wird bei ca. 85°C in einen der Kristallisierer gefahren, innerhalb von ca. 8 h auf 26°C gekühlt, ca. 3 h lang temperiert und anschließend ca. 4 h lang aufgeschmolzen. Hierbei fallen ca. 65 % Kristallinat (fertige Monochloressigsäure) mit einem Dichloressigsäuregehalt von ca. 1 % sowie ca. 35 % Mutterlauge an.

15

Aufarbeitung der Rohsäure I durch Palladium katalysierte Wasserstoffreduktion:

20

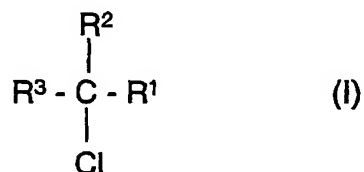
Die Rohsäure I kann direkt ohne vorherige Abtrennung der Leichtsieder aufgereinigt werden. Hierzu wird die Rohsäure I (Zusammensetzung 86,1 % Monochloressigsäure, 2,5 % Dichloressigsäure und 11,1 % Essigsäure) bei ca. 130°C und ca. 30 NL/h Wasserstoff bei ca. 0,5 bar Wasserstoff-Überdruck durch mehrere Hydriertürme mit Katalysatorfestbett (1 % Pd/C) geleitet (Verweilzeit insgesamt ca. 2 h). Mit frischem Katalysator wird hierbei eine Rohsäure mit einer Zusammensetzung von 85,6 % Monochloressigsäure, 0 % Dichloressigsäure und 14,3 % Essigsäure, mit gebrauchtem Katalysator eine Rohsäure mit einer Zusammensetzung von 88,9 % Monochloressigsäure, 0 % Dichloressigsäure und 11,8 % Essigsäure erhalten. Die Rohsäure muss anschließend noch bei ca. 80°C und ca. 150 mbar destillativ von Leichtsiedern befreit werden.

25

30

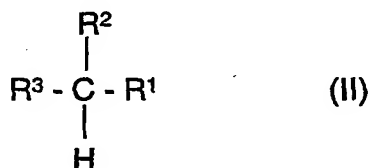
Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven Herstellung von Chlorierungsprodukten der Formel (I)



5

- wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H, Cl oder R^1 oder R^2 für COOH stehen oder zusammen eine Gruppe C=O bilden und R^3 für H, einen Phenyl- oder Benzylrest steht, der gegebenenfalls mit bis zu fünf, insbesondere bis zu drei Resten aus der folgenden Gruppe substituiert sein kann: CH_3 , F, Cl, CN; CH_2X (X = Cl, Br, OH) durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (II)



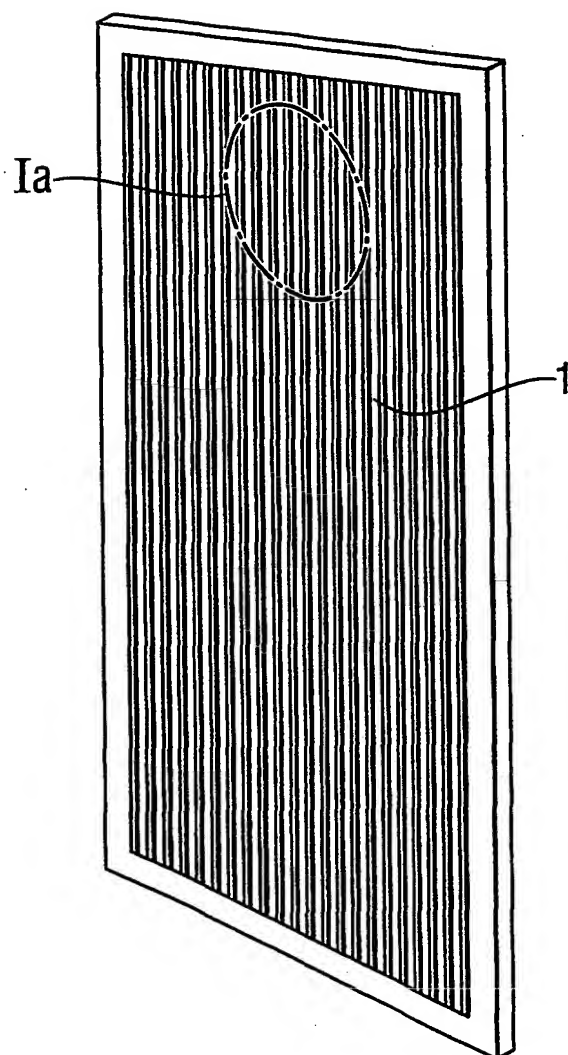
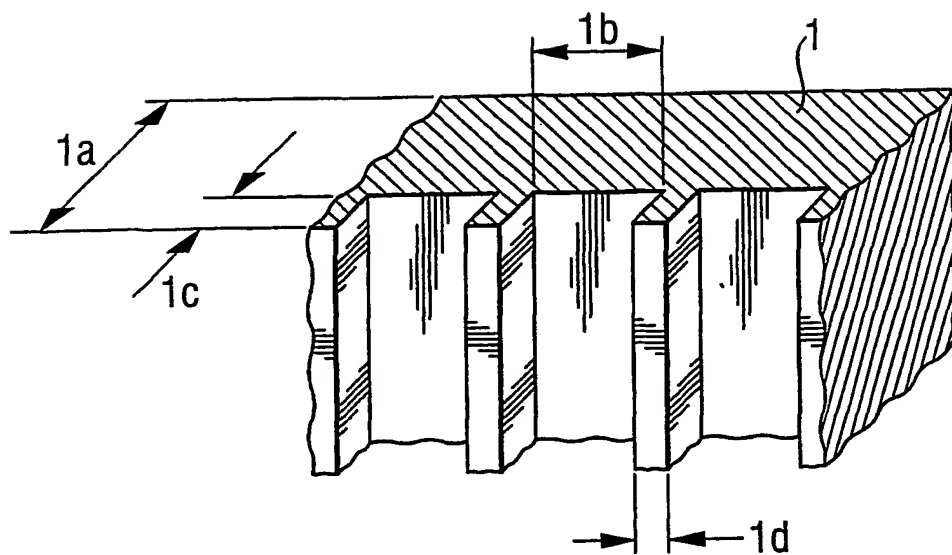
15

- mit Chlorgas bei einer Temperatur $> 140^\circ\text{C}$, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 160 bis 220°C , vorzugsweise im Bereich von 170 bis 190°C , wobei die Reaktion in einem Mikroreaktor durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor ein Mikrokapillarreaktor, ein Mikroblasensäulenreaktor oder ein Mikrotröpfchenreaktor ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Mikrokapillarreaktor ist.

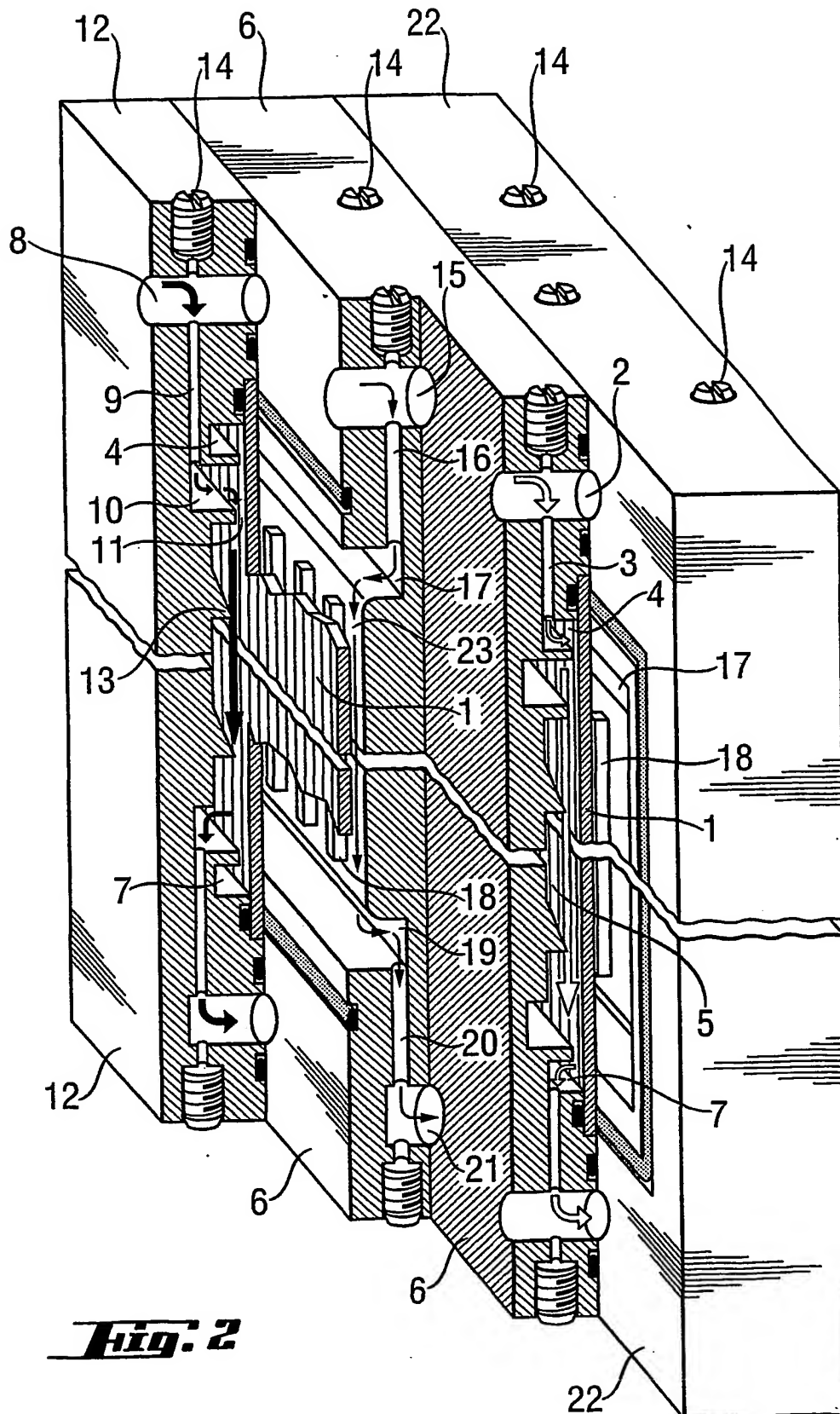
25

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Chlorierung bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar durchgeführt wird.
- 5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Nebenproduktanteil an unerwünschten Mehrfachchlorierungsprodukten bei einem Umsatz $> 85\%$ $< 0,1\%$, insbesondere $< 0,05\%$ ist.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Mikroreaktor aus Tantal, Graphit, Keramik, glasfaserverstärktem PTFE oder Kombinationen dieser Materialien besteht.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Ausgangsprodukt der Formel (II) und Chlorgas im Bereich von 0,8 : 1 bis 0,95 : 1 liegt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
20 gekennzeichnet, dass mehrere Einzelreaktoren in einem Reaktionsblock hintereinander geschaltet sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
25 gekennzeichnet, dass die Reaktionsbedingungen über gegebenenfalls im Mikroreaktor integrierte Sensoren erfasst und kontrolliert werden.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Essigsäure selektiv zu Monochloressigsäure umgesetzt wird.

1/2



2/2

**Fig. 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 01/08859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07B39/00 C07C51/363 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 23 00 058 A (BASF AG) 11 July 1974 (1974-07-11) example 1	1-10
Y	DE 29 06 069 A (NORA FONDAZIONE) 30 August 1979 (1979-08-30) page 9, line 1 - line 8	1-10
Y	WO 99 22857 A (ATHERTON MALCOLM JOHN ;BRITISH NUCLEAR FUELS PLC (GB); HOLMES ROBE) 14 May 1999 (1999-05-14) claims 1,12,13	1-10
A	EP 0 369 439 A (DEGUSSA ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 23 May 1990 (1990-05-23)	
A	DE 21 28 329 A (DYNAMIT NOBEL AG) 4 January 1973 (1973-01-04)	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2001

Date of mailing of the international search report

09/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No
PC1/EP 01/08859

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	DE 199 46 367 A (MERCK PATENT GMBH) 29 March 2001 (2001-03-29) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 01/08859

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2300058	A	11-07-1974	DE 2300058 A1	11-07-1974
DE 2906069	A	30-08-1979	IT 1095419 B	10-08-1985
			CA 1116184 A1	12-01-1982
			DE 2906069 A1	30-08-1979
			JP 54125611 A	29-09-1979
			US 4281184 A	28-07-1981
WO 9922857	A	14-05-1999	AU 1163099 A	24-05-1999
			EP 1028801 A1	23-08-2000
			WO 9922857 A1	14-05-1999
			JP 2001521816 T	13-11-2001
			ZA 9810107 A	16-04-1999
EP 0369439	A	23-05-1990	DE 3838811 A1	23-05-1990
			DE 58903883 D1	29-04-1993
			EP 0369439 A2	23-05-1990
			JP 2187150 A	23-07-1990
			US 5099085 A	24-03-1992
DE 2128329	A	04-01-1973	DE 2128329 A1	04-01-1973
			BE 784507 A1	02-10-1972
			FR 2140540 A1	19-01-1973
			GB 1400486 A	09-07-1975
			IT 958226 B	20-10-1973
			NL 7207656 A	12-12-1972
DE 19946367	A	29-03-2001	DE 19946367 A1	29-03-2001
			AU 7520800 A	30-04-2001
			WO 0123329 A1	05-04-2001

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 01/08859

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07B39/00 C07C51/363 B01J19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07B C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 23 00 058 A (BASF AG) 11. Juli 1974 (1974-07-11) Beispiel 1	1-10
Y	DE 29 06 069 A (NORA FONDAZIONE) 30. August 1979 (1979-08-30) Seite 9, Zeile 1 - Zeile 8	1-10
Y	WO 99 22857 A (ATHERTON MALCOLM JOHN ;BRITISH NUCLEAR FUELS PLC (GB); HOLMES ROBE) 14. Mai 1999 (1999-05-14) Ansprüche 1,12,13	1-10
A	EP 0 369 439 A (DEGUSSA ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 23. Mai 1990 (1990-05-23)	
A	DE 21 28 329 A (DYNAMIT. NOBEL AG) 4. Januar 1973 (1973-01-04)	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT7EP 01/08859

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	DE 199 46 367 A (MERCK PATENT GMBH) 29. März 2001 (2001-03-29) das ganze Dokument	1-10

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 01/08859

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2300058	A	11-07-1974	DE 2300058 A1	11-07-1974
DE 2906069	A	30-08-1979	IT 1095419 B	10-08-1985
			CA 1116184 A1	12-01-1982
			DE 2906069 A1	30-08-1979
			JP 54125611 A	29-09-1979
			US 4281184 A	28-07-1981
WO 9922857	A	14-05-1999	AU 1163099 A	24-05-1999
			EP 1028801 A1	23-08-2000
			WO 9922857 A1	14-05-1999
			JP 2001521816 T	13-11-2001
			ZA 9810107 A	16-04-1999
EP 0369439	A	23-05-1990	DE 3838811 A1	23-05-1990
			DE 58903883 D1	29-04-1993
			EP 0369439 A2	23-05-1990
			JP 2187150 A	23-07-1990
			US 5099085 A	24-03-1992
DE 2128329	A	04-01-1973	DE 2128329 A1	04-01-1973
			BE 784507 A1	02-10-1972
			FR 2140540 A1	19-01-1973
			GB 1400486 A	09-07-1975
			IT 958226 B	20-10-1973
			NL 7207656 A	12-12-1972
DE 19946367	A	29-03-2001	DE 19946367 A1	29-03-2001
			AU 7520800 A	30-04-2001
			WO 0123329 A1	05-04-2001